

Abstract of Japanese Patent Publication after Examination

Patent Publication No. 7-91368

Patent Publication Date: October 4, 1995

Patent Application No. 1-26518

Application Date: February 3, 1989

Patent KOKAI (Laid-Open) No. 2-4820

Laid-Open Date: January 9, 1990

Convention Priority:

Country : US

Priority date : February 4, 1988

Serial No. : 152,176

Inventor(s): Richard Michael Nergent, Jr

Applicant: B.B.G. Industries Incorporated

Title of Invention: Gas barrier material with low gas permeation

(Names of individuals and corporations have been translated phonetically)

Claim : (1) A polymer gas barrier material comprising a cured thermosetting polymer resin as a reaction product of a polyamine and a polyepoxide, containing about at least 7 % by weight of amine nitrogen to total weight of said polymer gas barrier material.



(19) 日本国特許庁 (JP)

特許公報 (B2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-91368

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)10月4日

(51) Int. Cl.

C08G 59/50
59/14
C09D163/00識別記号 NJA
NHC
PJM
PJX

F I

技術表示箇所

(21) 出願番号 特願平1-26518
 (22) 出願日 平成1年(1989)2月3日
 (65) 公開番号 特開平2-4820
 (43) 公開日 平成2年(1990)1月9日
 (31) 優先権主張番号 152, 176
 (32) 優先日 1988年2月4日
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 99999999
 ピーピージー インダストリーズ, イン
 コーポレイテッド
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア 15
 272 ピツツバーグ, ワン ピーピー
 ジー ブレイス(番地なし)
 リチャード マイケル ナジェント, ジ
 ュニア
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア 15
 101 アリソン パーク, エルシントン
 レーン 2949
 (74) 代理人 弁理士 山本 秀策
 審査官 富士 良宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ガス透過性の低いバリヤー材料

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリアミンとポリエポキシドとの反応生成物である硬化した熱硬化性ポリマー樹脂を含むポリマーガスバリヤー材料であって、該ポリマーガスバリヤー材料の全重量を基準として、少なくとも約7重量%のアミン窒素を含む、ポリマーガスバリヤー材料。

【請求項2】前記ポリアミンが、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、およびテトラエチレンペンタミンからなる群から選択される脂肪族ポリアミンである、請求項1のバリヤー材料。

【請求項3】前記ポリアミンが、テトラエチレンペンタミンである、請求項1のバリヤー材料。

【請求項4】前記ポリエポキシドが、芳香族ジオールまたは脂肪族ジオールのいずれかのジグリシジルエーテルである、請求項2のバリヤー材料。

2

【請求項5】前記ポリアミンが、テトラエチレンペンタミンであり、前記ポリエポキシドが、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよび/または1,4-ブタンジオールのジグリシジルエーテルである、請求項1のバリヤー材料。

【請求項6】前記反応生成物が、モノエポキシドとの反応によって改変されている、請求項1のバリヤー材料。

【請求項7】(a) ガス透過性ポリマー材料の少なくとも1つの層と、

10 (b) (i) ポリアミンと、該ポリアミンと反応性の少なくとも2つの官能基を有する多官能性材料との反応生成物である、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂であって、該樹脂内に1分子あたり平均して2個を越えるポリアミン部分をさらに含む、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂と； (ii) ポリエポキシド、ポリオキサレート、

およびこれらの混合物からなる群から選択される材料と；の反応生成物を含むポリマーガスバリヤー材料の少なくとも1つの層と、
を含む多層包装材料であって、

該ポリマーガスバリヤー材料がさらに、ポリマーガスバリヤー材料の全重量を基準として、少なくとも約4重量%のアミン窒素を有し、そして23°Cで0%の相対湿度において、酸素透過性が約3cc-mil/100in²一日一気圧より低く、かつ二酸化炭素透過性が15cc-mil/100in²一日一気圧より低い、多層包装材料。

【請求項8】前記反応生成物が、少なくとも約7重量%のアミン窒素含量を有する前記バリヤー材料を与えるように、重量%基準で充分なアミン窒素を含む、請求項7の包装材料。

【請求項9】前記ポリアミンが、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、およびテトラエチレンペントアミンからなる群から選択される脂肪族ポリアミンである、請求項8の包装材料。

【請求項10】前記ポリアミンが、テトラエチレンペントアミンである、請求項8の包装材料。

【請求項11】前記ポリアミンと反応して非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂を形成する前記ポリエポキシドが、芳香族ジオールまたは脂肪族ジオールのいずれかのジグリシジルエーテルである、請求項9の包装材料。

【請求項12】前記非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂と反応して熱硬化性バリヤー材料を形成する前記ポリエポキシドが、芳香族ポリオールまたは脂肪族ポリオールのいずれかのポリグリシジルエーテルである、請求項11の包装材料。

【請求項13】前記ガス透過性ポリマー材料がポリオレフィンである、請求項7の包装材料。

【請求項14】前記ガス透過性ポリマー材料がポリオレフィンである、請求項8の包装材料。

【請求項15】請求項14の多層包装材料から形成される容器。

【請求項16】前記ガス透過性ポリマー材料がポリカーボネートである、請求項7の包装材料。

【請求項17】前記ガス透過性ポリマー材料がポリカーボネートである、請求項8の包装材料。

【請求項18】請求項17の多層包装材料から形成される容器。

【請求項19】前記ガス透過性ポリマー材料がポリエスチルである、請求項7の包装材料。

【請求項20】前記ガス透過性ポリマー材料がポリエスチルである、請求項8の包装材料。

【請求項21】請求項20の多層包装材料から形成される容器。

【請求項22】前記熱硬化性バリヤー層が、該バリヤー層のガス透過性を低下させ得る顔料をさらに含む、請求項7の包装材料。

【請求項23】内側表面および外側表面を有する容器であって、該容器は以下の(a)および(b)を含む：

(a) ガス透過性ポリマー材料の少なくとも1つの層；および

(b) (i) ポリアミンと、該ポリアミンと反応性の少なくとも2つの官能基を有する多官能性材料との反応生成物である、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂であって、該樹脂内に1分子あたり平均して2個を越えるポリアミン部分をさらに含む、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂と；(ii) ポリエポキシド、ポリオキサレート、およびこれらの混合物からなる群から選択される材料との反応生成物を含むポリマーガスバリヤー材料の少なくとも1つの層と、

を含み、該ポリマーガスバリヤー材料がさらに、ポリマーガスバリヤー材料の全重量を基準として、少なくとも約4重量%のアミン窒素を有し、そして23°Cで0%の相対湿度において、酸素透過性が約3cc-mil/100in²一日一気圧より低く、かつ二酸化炭素透過性が15cc-mil/100in²一日一気圧より低い容器。

【請求項24】前記バリヤー層が外側表面として位置している、請求項23の容器。

【請求項25】前記バリヤー層が内側表面として位置している、請求項23の容器。

【請求項26】前記ガス透過性ポリマー材料がポリオレフィンである、請求項23の容器。

【請求項27】前記ガス透過性ポリマー材料がポリカーボネートである、請求項23の容器。

【請求項28】前記ガス透過性ポリマー材料がポリエスチルである、請求項23の容器。

【請求項29】前記反応生成物が、少なくとも約7重量%のアミン窒素含量を有する前記バリヤー材料を与えるように、重量%基準で充分なアミン窒素を含む、請求項23の容器。

【請求項30】前記ポリアミンが、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、およびテトラエチレンペントアミンからなる群から選択される脂肪族ポリアミンである、請求項26の容器。

【請求項31】前記ポリアミンと反応して非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂を形成する前記ポリエポキシドが、芳香族ジオールまたは脂肪族ジオールのいずれかのジグリシジルエーテルである、請求項30の容器。

【請求項32】前記非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂と反応して熱硬化性バリヤー材料を形成する前記ポリエポキシドが、芳香族ポリオールまたは脂肪族ポリオールのいずれかのポリグリシジルエーテルである、請求項31の容器。

【請求項33】前記バリヤー層が、該バリヤー層のガス透過性を低下させ得る顔料をさらに含む、請求項23の容器。

(産業上の利用分野)

本発明は、熱硬化性バリヤー材料、このような材料を形成するための硬化性塗料組成物、および熱硬化性バリヤー材料を含む包含材料および/または容器に関する。

(従来の技術)

特に食物および飲料の包装において、ガラスおよび金属容器に代わるものとしてのプラスチックの用途がますます増加している。このようなプラスチック包装の利点には、軽量化、(ガラスに対する)破損の減少および低コストの可能性などが含まれる。しかしながら、普通の包装用プラスチック、例えばポリオレフィン(例えば、ポリエチレンおよびポリプロピレン)およびポリカーボネートのガス・バリヤー特性は、多くの食物および飲料の包装において、大きな不都合を示す。例えば、多くの食物および飲料は、酸化を受けやすく、変色または他の有害な作用を避けるために、酸素から保護されなければならない。さらに、プラスチックの飲料容器には、このプラスチック容器を通過して二酸化炭素が減少することにより、ガラスまたは金属の容器と比較して、貯蔵寿命に問題がある。

例えば、塩化ビニリデンまたはエチレン・ビニルアルコールをベースとしたバリヤー材料を含む、数多くのバリヤー塗料が開発されている。これらの材料には各々欠点がある。エチレン・ビニルアルコールをベースとしたポリマーは、水に曝露されるとバリヤー特性を失い、この材料の包装は一般に、レトルト処理(すなわち、低温殺菌のための加圧蒸気下の加熱)を受けることができない。塩化ビニリデンをベースとしたポリマーは、優れたガス・バリヤー特性を有しているものと認められているが、このような塩化ビニリデンをベースとしたポリマーの調製は、一般に高い圧力下に実施されなければならない。さらに、塩化ビニリデンをベースとしたバリヤー材料はハロゲン原子を含むので、このような材料の焼却による処理は、環境問題を引起す。その上、塩化ビニリデンをベースとしたポリマーおよびエチレン・ビニルアルコールをベースとしたポリマーのどちらも、レトルト処理を受けた後で接着性の減少を示す。

(発明の要旨)

本発明は、低い酸素および二酸化炭素透過性を有する非感湿性の熱硬化性バリヤー材料に関する。このような熱硬化性バリヤー材料は、バリヤー材料の全重量を基準として、少なくとも約4重量%のアミン窒素を含み、そして23°Cで0%の相対湿度において、酸素透過性が約3cc-mil/100in²-日-気圧より低く、かつ二酸化炭素透過性が約15cc-mil/100in²-日-気圧より低いという特徴を有する。本発明の新規な熱硬化性バリヤー材料は、以下の(i)および(ii)の反応生成物であり得る。すなわち、(i) 1分子あたり約2個までの第一アミノ基(primary amino nitrogen group)を有するポリアミンと、ポリエポキシドとの反応生成物である非ゲル化アミ

ン官能性ポリマー樹脂であって、該ポリアミンと該ポリエポキシドとが、ポリアミンのモル数対ポリエポキシドのモル数を基準として、約1.4:1～約0.83:1の割合で反応混合物中に存在する、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂；および(ii) ポリエポキシド、ポリオキサレート、およびこれらの混合物からなる群から選択される材料。ある実施態様においては、ポリエポキシド対非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂の比は、エポキシ基対アミン水素を基準として、約0.1:1～約1:1、好ましくは約0.2:1～約0.8:1である。

さらに本発明によれば、新規な熱硬化性塗料組成物が提供される。該熱硬化性塗料組成物は、共硬化性樹脂成分として、第一に、ポリエポキシド、ポリオキサレート、およびこれらの混合物からなる群から選択される材料、および第二に、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂、より普通には、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂の溶液を含有する。該樹脂は、1分子あたり約2個までの第一アミノ基を有するポリアミンと、ポリエポキシドとの反応生成物を含有し、該ポリアミンと該ポリエポキシドとは、ポリアミンのモル数対ポリエポキシドのモル数を基準として、約1.4:1～約0.83:1の割合で反応混合物中に存在する。該樹脂はさらに、樹脂成分の全重量を基準として、少なくとも4重量%のアミン窒素含量を硬化した熱硬化性生成物に与えるように、重量%基準で充分なアミン窒素を含んでいる。

さらに本発明によれば、以下のような包装材料が提供される。すなわち、ガス透過性ポリマー材料の少なくとも1つの層と、熱硬化性バリヤー材料の少なくとも1つの層を含む材料である。該熱硬化性バリヤー材料は、その全重量を基準として、少なくとも約4重量%のアミン窒素を含むこと、および23°Cで0%の相対湿度において、酸素透過性が約3cc-mil/100in²-日-気圧より低く、かつ二酸化炭素透過性が約15cc-mil/100in²-日-気圧より低いことを特徴とする。包装材料に含まれるバリヤー材料は、以下の(i)および(ii)の反応生成物であり得る。すなわち、(i) ポリアミンと、該ポリアミンと反応性の少なくとも2個の官能基を有する多官能性材料との反応生成物である、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂であって、該記樹脂内に1分子あたり平均して2個を越えるポリアミン部分をさらに有する、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂；および(ii) ポリエポキシド、ポリオキサレート、およびこれらの混合物からなる群から選択される材料。

包装材料のある実施態様においては、バリヤー材料は、ポリエポキシドと、以下のような非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂との反応生成物を含有する。該非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂は、以下の(i)および(ii)の反応生成物を含有する：(i) 1分子あたり約2個までの第一アミノ基を有することを特徴とするポリアミン；および(ii) ポリエポキシド。一般に、ポリエポキ

シド対非ゲル化アミン官能性樹脂の比は、エポキシ基対アミン水素を基準として、約0.1:1～約1:1、好ましくは約0.2:1～約0.8:1である。該ポリアミンおよび該ポリエポキシドは、ポリアミンのモル数対ポリエポキシドのモル数を基準として、約2:1～約0.83:1、好ましくは約1.4:1～約0.83:1の割合で、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂を形成するのに用いられる反応混合物中に存在し得る。このような非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂は、少なくとも約4重量%のアミン窒素含量を熱硬化性バリヤー材料に与えるように、重量%基準で充分なアミン窒素を含んでいなければならない。包装材料の他の実施態様においては、バリヤー材料は、ポリエポキシドと、以下のような非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂との反応生成物を含有し得る。該非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂は以下の(i)および(ii)の反応生成物を含有する：(i) 1分子あたり約2個までの第一アミノ基を有することを特徴とするポリアミン；および(ii)ポリオキサレートまたはポリアクリレート。

本発明のさらに他の局面においては、ガス透過性ポリマー材料の少なくとも1つの層と、包装材料における使用について上述されたような熱硬化性バリヤー材料の少なくとも1つの層とを含む容器が提供される。また、本発明の包装材料から容器を形成し得る。

(発明の構成)

本発明は、熱硬化性バリヤー材料、熱硬化性バリヤー材料を調製するための塗料組成物、そして熱硬化性バリヤー材料の少なくとも1つの層を含む多層包装材料および多層容器のいずれにも関する。本発明の新規なバリヤー材料は、ポリマー材料であり、一般に以下の(i)および(ii)の反応に基づき得る：(i) 1分子あたり約2個までの第一アミノ基を有するポリアミンの反応生成物である非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂；および(ii)ポリエポキシド。ポリアミンおよびポリエポキシドは、ポリアミンのモル数対ポリエポキシドのモル数を基準として、約1.4:1～約0.83:1、好ましくは約1.25:1～約1.05:1、より好ましくは約1.2:1～約1.1:1の割合で、反応混合物中に存在する。

非ゲル化アミン官能性ポリアミン樹脂を形成するのに、非常に様々なポリエポキシドが使用されうる。ポリエポキシドは、飽和または不飽和、脂肪族、脂環式、芳香族あるいは複素環式であってもよく、所望であれば、非干渉置換基（例えば、ヒドロキシル基など）で置換されていてもよい。

有用なポリエポキシドの例として、芳香族ポリオール（例えば、ポリフェノール）のポリグリシジルエーテルがある。このようなポリエポキシドは、例えば、アルカリの存在下における、エピクロロヒドリンまたはジクロロヒドリンを用いた芳香族ポリオールのエーテル化によって製造しうる。芳香族ポリオールは、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-プロパン（一般に

ビスフェノールAとして知られている）、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ第三ブチルフェニル)-2,2-プロパン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン、4,4'-ジヒドロベンゾフェノン、1,5-ジヒドロキシナフタレンなどであってもよい。ビスフェノールAは、ポリエポキシドの調製における好ましい芳香族ポリオールである。

同様にポリエポキシドとして、多価脂肪族アルコール

10 (例えば、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール。ポリプロピレングリコールなど)のポリグリシジルエーテルも適している。同様に、多価脂肪族アルコールは、水素化ポリフェノール（例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンなど）であってもよい。多価アルコールのポリグリシジルエーテルの中で、1,4-ブタンジオールのポリグリシジルエーテルが好ましい。様々なポリエポキシドの配合物（例えば、芳香族ポリオールと脂肪族ポリオールとのポリエポキシドの配合物）も使用できる。

一般にポリエポキシドは、通常、分子量が約86以上、好ましくは約200～約700、より好ましくは約200～約400であり、エポキシ当量が約43以上、好ましくは約100～約350、より好ましくは約100～約200である。ポリエポキシドの当量を最少にし、これにより、得られるバリヤー材料のアミン窒素含量を増加させることが好ましい。

さらにモノエポキシドとポリエポキシドとの配合物を、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂を形成する際に反応させてもよく、あるいは、ポリアミンおよびポリエポキシドから非ゲル化ポリマー樹脂を調製した後にモノエポキシドを非ゲル化ポリマー樹脂と反応させ、それによって該樹脂のアミン官能基の量を減少させることもできる。適切なモノエポキシドには、例えばC₁～アルファオレフィンエポキシド、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル（1,2-エポキシ-3-フェノキシプロパン）、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、グリシドール（2,3-エポキシ-1-プロパノール）などのようなモノエポキシドが含まれる。

好ましくは反応生成物を形成する際に使用されるポリエポキシドは、平均して少なくとも約1.4個、最も好ましくは約2.0個の1,2-エポキシ官能基を有する。すなわち、このポリエポキシドはジエポキシドである。芳香族ポリオール（例えば、ビスフェノールA）のジグリシジルエーテル、または脂肪族アルコール（例えば、1,4-ブタンジオール）のジグリシジルエーテルは、ポリアミンと反応させるための最も好ましいポリエポキシドであ

る。

非ゲル化アミン官能性反応生成物を形成するために使用されるポリアミンは、1分子あたり約2個までの第一アミノ基を有するが、また他の第二または第三アミノ基を有してもよい。1分子あたり2個より少ない第一アミノ基を有するポリアミンは、充分な第二アミノ基が存在する限りは、使用できる。このようなポリアミンは、式 $(R')_2N-R(NH-R)_nN(R')_2$ (式中、RはC₂～C₆アルキレン基、好ましくはC₂～C₄アルキレン基 (例えば、エチレン、イソプロピレンなど) であり; R'は水素、低級アルキル基 (例えば、メチル、エチルなど) 、または約1～4個の炭素原子を有するアルキル基を含むヒドロキシアルキル基であり; そしてnは0～約10、好ましくは約1～約5の整数である) で表わされる脂肪族ポリアミンである。ただしポリアミンが少なくとも3個の第二または第一アミン基の水素を含むことを条件とする。このようなポリアミンの適切な例には、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペントミン、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、N-ヒドロキシエチルジエチレントリアミン、N,N-ジヒドロキシエチルジエチレントリアミンなどが含まれる。ポリアミンはまた、芳香族ポリアミン (例えば、p-ジアミノベンゼン、4,4'-ジアミノフェニルアニリンなど) であってもよい。ポリアミンはまた、ケトンプロック化ポリアミン (これは、しばしばケチミンと呼ばれる) であってもよい。例えば、ポリアミン (例えば、テトラエチレンペントミン) を、ケトン (例えば、メチルイソブチルケトンなど) と反応させて、プロック化された第一アミン基と、残りの3個の反応性第二アミン基とを有するポリアミンを生成させてもよい。ジ第一アミン基含有ポリアミンが一般に好ましく、トリエチレンテトラミンおよびテトラエチレンペントミンがより好ましいポリアミンであり、テトラエチレンペントミンが、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂を形成する反応において最も好ましいポリアミンである。

またアンモニアが、最適なポリアミンに対する先駆物質になりうる。例えば、アンモニア2モルを、適切なジエポキシド (例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル) 1モルと反応させて、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂を形成する際に有用なジ第一アミン官能性材料を生成させてもよい。ポリアミンはまた、ポリエチレンイミンなどであってもよい。さらにポリアミンまた、ポリオキシアルキレン-ポリアミン (例えば、電着に使用される非ゲル化材料の調製について、米国特許第4,423,166号に記載された材料) であってもよい。得られた非ゲル化樹脂は、充分なアミン窒素含量を含まなければならない。好ましくは、このようなポリオキシアルキレン-ポリアミンと、例えばポリエポキシドとの生成物は、1分子あたり2個を越えるアミン基 (amine nitrogen group) を含むが、1分子あたり約2個までの第一アミノ基しか含まないポリアミンに由来するものであってもよい。

非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂はまた、以下の (i) および (ii) を含む混合物から調製され得る: (i) 1分子あたり約2個までの第一アミノ基を含むが、オキシアルキレン部分が欠けていることを特徴とするポリアミン; および (ii) ポリエポキシド。この調製には、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂を形成するのに充分な温度および時間にわたって、希釈ポリアミン溶液へ、ゆっくりとポリエポキシド、好ましくは希釈ポリエポキシド溶液を添加することが含まれる。ポリアミン対ポリエポキシドの比は、好ましくは約1.25:1～約1.05:1、より好ましくは約1.2:1～約1.1:1である。このような非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂の調製は、同一譲受人に譲渡された共願である、Nugentの「非ゲル化ポリアミン-ポリエポキシド樹脂」という名称の特許出願 (本願と同じ日付で出願) に記載されている。このような非ゲル化樹脂の調製は参考としてここに採用する。ポリエポキシドと、オキシアルキレン部分を含まないポリアミンとから形成された非ゲル化ポリマー樹脂は、本発明のバリヤー材料の調製におけるアミン官能性材料として特に好ましい。何故なら、これらの樹脂がオキシアルキレン部分を含まないので、重量%基準でのアミン含量を最大にしてもよいからである。

次いで、ポリエポキシドを、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂と反応させて、硬化した熱硬化性生成物を与えることができる。一般に、このようなポリエポキシドは、非ゲル化樹脂を形成するために以前に記載された、ポリエポキシドと同じであってもよい。さらに、熱硬化性生成物を与えるのに充分なポリエポキシドが存在する限り、モノエポキシドを、非ゲル化樹脂を硬化させるのに使用されるポリエポキシドと配合してもよい。

本発明の熱硬化性バリヤー材料 (すなわち、ポリエポキシドと、ポリアミンとポリエポキシドの非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂との反応生成物) を形成する際には、このような成分を、好ましくは約0.1:1～約1:1、より好ましくは約0.2:1～約0.85:1、最も好ましくは約0.3:1～約0.7:1のエポキシ基対アミン水素の当量比で、互いに反応させる。すなわち、バリヤー材料は、1アミン当量あたり、1エポキシ当量までを含んでもよい。非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂の各アミン水素は、理論的には1個のエポキシ基と反応可能であり、1アミン当量と考えられる。従って、第一アミン窒素は、熱硬化性バリヤー材料を形成する反応において二官能性であると考えられる。好ましくは、熱硬化性反応生成物は、エポキシ当量より過剰のアミン水素当量を含む。このことによって、反応生成物中のアミン窒素の重量%をより高く保持し得るという利点が与えられる。これにより、より低いガス透過性が与えられる。

本明細書中で使用されているように、「非ゲル化」という用語によって、このようなアミン官能性ポリマー樹脂が可溶性または分散性の反応生成物であり、本発明の加工条件下において流体であることを意味する。

本明細書中で使用されているように、「バリヤー材料」という用語によって、このような材料は、ガス（例えば、酸素および二酸化炭素）の透過性が低い、すなわち該材料は酸素または二酸化炭素が該材料を通過する流れに対して高い抵抗性を有するということを意味する。材料中の透過は、材料（例えば、フィルム）の厚みの関数である。典型的には、このような「バリヤー材料」は、23°C、相対湿度0%、酸素分圧差圧1気圧の下で、24時間にわたって、面積100平方インチ、厚さ1milの試料を透過する酸素ガスの容積(cc)として測定さした場合、約3.0より低く、好ましくは約1.0より低く、より好ましくは約0.5より低い酸素透過性を有する。さらに、このような「バリヤー材料」は、23°C、相対湿度0%、二酸化炭素分圧差圧1気圧で、24時間にわたって、面積100平方インチ、厚さ1milの試料を透過する二酸化炭素ガスの容積(cc)として測定した場合、約15.0より低く、好ましくは約5.0より低く、より好ましくは約2.0より低い二酸化炭素透過性を有する。その上、このような、「バリヤー材料」は、有機液体および溶媒（例えば、ガソリン、トルエン、塩化メチレン、メチルエチルケトン、メタノールなど）の低い浸透性を有し得る。

本発明はさらに、バリヤー材料または包装材料から形成された包装材料および容器、そしてバリヤー材料を含む容器に関する。このような包装材料および/または容器は一般に、以下のような特性を有する：（1）例えば、食物のような包装の中味を、外部の酸素から保護するための低い酸素透過性；（2）例えば、二酸化炭素ガスを容器内に保持するための低い二酸化炭素透過性；（3）多層包装材料または多層容器を形成するのに使用されるガス透過性ポリマー材料への良好な接着性；（4）レトルト処理可能性、すなわち約130°Cまでの温度（飽和蒸気の温度）で、ブレッシング、酸素および二酸化炭素不透過性の減少、あるいは接着性の減少を生じることなく、湿潤オートクレーブ処理に耐える能力；（5）良好な柔軟性、（6）高い耐衝撃性、（7）感熱性基質（例えば、ある種のガス透過性ポリマー材料）と共に使用するための低い加工温度および硬化温度；（8）高い光沢性；および（9）良好な透明性。さらに、本発明の包装材料または容器において使用されるバリヤー材料は、ハロゲン化物を含まず、好ましくはハロゲン化物を含まないことを特徴とする。

本発明の包装材料および容器において、バリヤー材料は、通常の包装材料および容器に使用されるポリマー材料、例えばポリオレフィン（例えばポリエチレンまたはポリプロピレン）、ポリエステル（例えば、ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリカーボネートなどと組合わ

されて使用しうる。多くのポリマー材料（例えば、ポリオレフィンおよびポリカーボネート）は、非常にガス透過性があるものと知られている。ここで、「ガス透過性」という用語は、このようなポリマー材料が、バリヤー材料より大きなガス透過性を有するという意味で使用されている。ガス透過性ポリマー材料は、酸素と反応しやすい食物または飲料の包装としての使用または炭酸飲料の包装に対しては、一般により制限されている。ここに記載されているバリヤー材料は、ポリマー材料（例えば、ポリオレフィンまたはポリカーボネート）との組合せ使用に特に適している。ポリオレフィンおよびポリカーボネート材料は、いずれも高い酸素透過性および二酸化炭素透過性を有している。すなわち、この値は、23°Cおよび相対湿度0%、各々1気圧の酸素または二酸化炭素分圧差圧で、24時間にわたって、面積100平方インチ、厚さ1milの試料を透過する、酸素の容積が100cc (100cc-mil/100in² d一日一気圧) より大きく、かつ二酸化炭素の容積が250ccより大きい。本発明の容器または包装材料はまた、1種またはそれ以上の他のポリマー材料（例えば、塩化ポリビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、アクリロニトリルースチレンコポリマー、ポリアミド、ポリフルオロカーボン）およびこのような材料の配合物またはその他の組合せを組込んでいてもよい。

本発明の包装材料および容器において、本発明の熱硬化性バリヤー材料は、以下の(i)および(ii)の反応生成物であってもよい：(i)ポリアミンと、該ポリアミンと反応性の少なくとも2個の官能基を有する多官能性材料との反応生成物である、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂であって、さらに、該樹脂内に1分子あたり平均して2個を越えるポリアミン部分を含むことを特徴とする、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂；および(ii)ポリエポキシド、ポリオキサレート、またはこれらの混合物のような材料。多官能性材料は、ポリエポキシド、ポリアクリレート、ポリオキサレートなどであってもよい。このようなバリヤー材料は、好ましくは少なくとも約4重量%のアミン窒素、より好ましくは少なくとも約7重量%のアミン窒素、最も好ましくは少なくとも約9重量%のアミン窒素を含むことを特徴とする。一般に、熱硬化性バリヤー材料中のアミン窒素の量が増すにつれて、ガス透過性が減少することがわかった。少なくとも約4重量%のアミン窒素を有するバリヤー材料は、一般に、23°Cおよび相対湿度0%における、約3cc-mil/100in²一日一気圧より低い酸素透過性および約15cc-mil/100in²一日一気圧より低い二酸化炭素透過性を有することによって特徴づけられ得る。

本発明の新規なバリヤー材料、そして本発明の包装材料および容器におけるバリヤー材料として使用される他の材料は、組成物（例えば、塗料組成物）から形成できる。これらは、1つの必須成分として、ポリエポキシ

ド、ポリオキサレート、またはこれらの混合物を含み得る。このような組成物のポリエポキシド成分として、種々様々なポリエポキシドを使用してもよい。しかしながら、硬化した熱硬化性生成物を生成させるために、ポリエポキシドは、1より大きい、好ましくは1.4より大きい1,2-エポキシ当量を有さなければならない。ポリエポキシドは、飽和または不飽和、脂肪族、脂環式、芳香族、あるいは複素環式であってもよく、必要に応じて、非干渉置換基（例えば、ヒドロキシル基など）で置換されてもよい。一般的には、すでに述べたポリエポキシドと同じものであってもよい。

硬化した熱硬化性生成物を与るために、このような組成物において使用することができるポリオキサレートは、少なくとも2個の反応性官能基を含む。適切なポリオキサレートには、ポリ（ジアリルオキサレート）、ポリ（ヘキサンジオールオキサレート）、ポリ（エチレンオキサレート）、ポリ（テトラメチレンオキサレート）、ジエチルオキサレート-エチレングリコールポリマー、ポリ（トリメチレンオキサレート）、ポリ（ビニルオキサレート）、ポリエチレングリコールオキサレートなどが含まれる。さらに、シュウ酸のエステル（例えば、ジエチルオキサレート、ジブチルオキサレートなど）は、ここでその用語が用いられているように、有用な「ポリオキサレート」と考えられる。他のジカルボン酸（例えば、マロン酸、コハク酸など）のエステルも、最終生成物が充分なレベルのアミン窒素を含んでいる限りは、組成物中に用いることができる。

モノエポキシド（例えば、C₆アルファオレフィンエポキシド、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル（1,2-エポキシ-3-フェノキシプロパン）、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、グリシドール（2,3-エポキシ-1-プロパノール）なども、加熱による架橋および硬化を与るために、充分な量のポリエポキシドまたはポリオキサレートが存在する限り、塗料組成物中にポリエポキシドまたはポリオキサレートと共に含まれてもよい。

バリヤー材料を形成する際に使用されるこのような組成物（例えば、塗料組成物）の第二の必須成分は、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂、好ましくは非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂の溶液である。非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂は、ポリアミンと、該ポリアミンと反応性の少なくとも2個の官能基を有する多官能性材料との反応生成物であってもよい。非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂は、ポリアミンと、例えばポリエポキシドまたはポリオキサレートとの反応生成物を含有してもよい。この反応生成物は、熱硬化性生成物に少なくとも4重量%のアミン窒素を与えるように、充分なアミン窒素を含んでいる。さらには、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂は、ポリアミンと、ポリアクリレートとの反応生

成物であってもよい。非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂は、典型的には熱可塑性を特徴とする。すなわち、このようなポリマー樹脂は、加熱すると軟化するが、室温まで冷却すると実質的に元の状態に戻る。すなわち、このような樹脂は、加熱すると、わずかに枝分かれまたは架橋が起こることもあるが、このような樹脂は本質的には硬化されないままであり、従って再溶解することもある。

このような非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂を形成する際に、多官能性材料として使用されるポリエポキシドはまた、一般に、すでに述べたポリエポキシドのいずれと同じであってもよい。ただし、このようなポリエポキシドは、ポリアミンと反応性の少なくとも2個の基を有していなければならない。さらに、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂を形成する際に、モノエポキシドとポリエポキシドとの配合物を反応させてもよく、あるいはポリアミンとポリエポキシドとから非ゲル化ポリマー樹脂を調製した後、モノエポキシドを非ゲル化ポリマー樹脂と反応させて、これによって該樹脂のアミン官能基の量を減少させることもできる。反応生成物を形成するのに使用されるポリエポキシドは、好ましくは平均して少なくとも約1.4個の、最も好ましくは約2.0個の1,2-エポキシ官能基を有する。すなわち、このポリエポキシドはジエポキシドである。芳香族ジオール（例えば、ビスフェノールA）または脂肪族ジオール（例えば、1,4-ブタンジオール）のジグリシジルエーテルは、ポリアミンと反応させるのに最も好ましいポリエポキシドである。

このような反応生成物、すなわち非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂を形成するのに、ポリアクリレートを使用してもよい。このようなポリアクリレートは、ポリオールのポリアクリレートエステルまたはポリオールのポリメタクリレートエステルであってもよく、このようなエステルは、1分子あたり少なくとも2個の末端アクリレート基または末端メタクリレート基を含んでいる。このようなエステルには、脂肪族多価アルコール、好ましくは二価アルコールのアクリル酸およびメタクリル酸エステルが含まれる。このようなアルコールは、例えば、アルキレングリコール（例えば、1,2-エタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオールなど）またはポリアルキレングリコール（例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなど）であってもよい。典型的な化合物には、例えば1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレートなどが含まれる。

ポリオキサレートまたは他の適切なポリカルボキサレートもまた、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂を形成す

るのに使用してもよい。このようなポリオキサレートは、非ゲル化樹脂との反応について記載されたものと同じであってもよい。

ポリエポキシド、ポリアクリレート、ポリオキサレートなどを、場合によってはモノエポキシドと共に、ポリアミンと反応させて非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂を生成させてもよい。本発明の新規なバリヤー材料の調製において、適切なポリアミンはすでに述べた。

非ゲル化樹脂を与えるための多官能性材料とポリアミンとの反応は、非ゲル化生成物を得るのに充分な反応物の温度および濃度で実施されるが、これは出発材料の選択によって変化し得る。一般に、反応温度は、約40°C~140°Cの様々なものであってもよく、ゲル化しやすい系に対しては、より低い温度(40°C~110°C)が好ましい。同様に、反応物の濃度は、特定のモル比および反応物のタイプによって、溶媒を用いない場合から、適当な溶媒中の5重量%程度の反応物濃度までの様々なものであってもよい。ゲル化しやすい系に対しては、より低い濃度が一般に必要である。当業者は、特定の反応条件を容易に選ぶことができる。

非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂は、該樹脂中に平均して2個を越えるポリアミン部分を含むものとして、本明細書中に記載されている。「ポリアミン部分」とは、多官能性材料との反応後に残存しているポリアミン分子のその部分を意味する。従って、非ゲル化ポリマー樹脂は、平均して2個を越える別々のポリアミン部分を含む。ある例としては、4モルのジ第一アミン含有ポリアミンと3モルのジエポキシドとの生成物がある。このような生成物は、平均して約4個のポリアミン部分を含む。

非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂の溶液には、適切な溶媒、好ましくは酸素を含む溶媒、例えばグリコールエーテル(例えば、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブロボキシエタノール、2-ブトキシエタノール、1-メトキシ-2-ブロバノールなど)またはアルコール(例えば、メタノール、エタノール、ブロバノールなど)が含まれる。グリコールエーテル(例えば、2-ブトキシエタノールおよび1-メトキシ-2-ブロバノール)がより好ましく、1-メトキシ-2-ブロバノールが最も好ましい。溶媒はまた、ハロゲン化炭化水素例えば塩素化炭化水素(例えば、塩化メチレン)であってもよく、1,1,1-トリクロロエタンなど(通常、蒸発が速い溶媒と考えられるもの)が、硬化バリヤーフィルムを得るために特に有用である。このような溶媒の混合物も使用しうる。得られる熱硬化性バリヤー材料がハロゲン化物を含まないことが望まれる場合には、非ハロゲン化溶媒が好ましい。樹脂はまた、水性溶媒中にあってもよい。すなわち、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂は、水性溶液または分散体であってもよい。例えば、反応生成物を形成するのに使用されるポリエポキシドが、水溶性ポリエポキシド、例えば脂肪族ジオール(例えば、ブタン

ジオール)のポリグリシジルエーテルである場合、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂は、水溶液として使用してもよい。さもなければ、水溶性ポリエポキシドを用いた場合、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂は、水性媒質中の非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂の可溶化を可能にするために、有機酸(例えば、蟻酸、乳酸、または酢酸)を用いて、あるいは無機酸(例えば、塩酸または磷酸)を用いて中和された充分なアミン基を有していてもよい。好ましくは、有機酸が使用される。

10 バリヤー材料は、溶媒あるいは水性ベースの熱硬化性塗料組成物として、他のポリマー材料(例えば、包装材料または容器)に、通常の手段(例えば、スプレー塗布、ロール塗布、浸漬、はけ塗りなど)によって塗布してもよい。スプレー塗布またはロール塗布が好ましい。例えば、硬化性塗料成分を塗布するための通常のスプレー技術および設備が使用できる。

一般に、塗料組成物の非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂成分、すなわち非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂の溶液は、約15重量%~約50重量%，好ましくは約25重量%~約40重量%の範囲の重量割合の樹脂固体を有する。より高い重量割合の固体は、特にスプレー塗布の場合、塗布が難しいかもしれないが、一方より低い重量割合は、熱硬化段階の間により多量の溶媒の除去が必要である。

非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂は、熱硬化性バリヤー材料が、少なくとも約4重量%のアミン窒素、好ましくは少なくとも約7重量%のアミン窒素、より好ましくは少なくとも約9重量%のアミン窒素を含むように、充分なアミン官能基を含まなければならない。この説明に束縛されることは望まないが、バリヤー材料中のより高いレベルのアミン窒素が、ガス透過性を低くするのに役立つと考えられる。さらに、硬化生成物におけるヒドロキシル官能基のレベルも、ガス透過性を低くするのに役立つと考えられる。さらに、より高いレベルのアミン窒素は、他のポリマー材料(例えば、ガス透過性ポリマー材料)に対するバリヤー材料の接着を促進すると考えられる。

40 ポリエポキシドと、ポリアミンおよびポリオキサレートまたはポリアクリレートのいずれかから形成された非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂との反応生成物、あるいはポリオキサレートと、ポリアミンおよびポリエポキシドから形成された非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂との反応生成物である熱硬化性バリヤー材料を形成する場合、このような反応成分を、好ましくは約0.8:1~約1:1より好ましくは、約1:1の、エポキシ基またはオキサレート基対アミン水素の当量比で互いに反応させる。すなわち、ポリエポキシドおよびポリアミンをベースとするバリヤー材料において好ましい準化学量論比とは対照的に、組成中にポリアクリレートおよびポリオキサレートを含むバリヤー材料を、好ましくは化学量論比で、また

はその付近で反応させる。

本発明の塗料組成物はさらに、顔料、エポキシアミン反応に関する塗料組成物用触媒、シリコンまたは界面活性剤を包含する他の添加剤を含んでいてもよい。例えば、顔料の添加は、与えられるバリヤー材料のガス透過性をさらに減少させ得る。ガス透過性を減少させるのに有用な顔料には、二酸化チタン、マイカ、シリカ顔料、タルク、およびアルミニウムまたはガラスの微粒子（例えば、フレーク）が含まれていてもよい。マイカ、アルミニウムフレーク、およびガラスフレークは、このような顔料が板状構造であるので好ましいこともある。一般に、顔料が塗料組成物中に含まれる場合、顔料対バインダの重量比は、約1:1であり、好ましくは約0.3:1、より好ましくは約0.05:1である。バインダの重量は、例えば塗料組成物中のポリエポキシドおよび非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂の全重量である。

ガス透過性ポリマー表面の潤滑を助けるために、本発明の塗料組成物中にシリコンが含まれてもよい。適切なシリコンには、種々のオルガノシロキサン（例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサンなど）が含まれる。これらの例としては、SF-1023シリコン（ジェネラルエレクトリック社から入手しうるポリメチルフェニルシロキサン）、AF-70シリコン（ジェネラルエレクトリック社から入手しうるポリジメチルシロキサン）、およびDF-100シリコン（PPG Industries Inc の一部門のMazer Chemicalsから入手しうるポリジメチルシロキサン）がある。このようなシリコンは、組成物中の全樹脂固形分を基準として、約0.1～約1.0重量%の量で塗料組成物に添加されうる。

例えば、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂が水溶液状態である場合、界面活性剤が本発明の水性ベースの塗料組成物に含まれてもよい。このような界面活性剤は、一般に適切な非イオン性またはアニオン性界面活性剤であつてもよく、溶液の全重量を基準として、約0.01～約1重量%のレベルで使用されてもよい。

塗料組成物に含まれてもよい触媒としては、一般にエポキシアミノ反応物に使用される触媒、例えばジヒドロキシ芳香族化合物（例えば、レゾルシノール）、トリフェニルホスファイト、硝酸カルシウムなどがある。

バリヤー材料の層を形成するために、基材上へ熱硬化性塗料組成物を塗布する場合には、塗料組成物の成分（例えば、ポリエポキシドおよび非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂）は、先ず充分に混合され、次いで適切な手段（例えば、スプレー）によって塗布される。混合後、塗料組成物はまた、硬化および透明度を改善するため、一定の期間（熟成時間と呼ばれる）、塗布に先立つ約5分間～約60分間、そのままに保持されてもよい。一般に、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂が、例えば、テトラエチレンペンタミンで形成されたアダクトである場合、または溶媒が2-ブトキシエタノールである場合には、

この熟成時間は省略される。塗料組成物の塗布後、これを、約130°F～約230°F、好ましくは約160°F～約200°Fの温度で、約1分～約60分の加熱によって硬化してもよい。場合によっては、塗料組成物を、周囲温度（すなわち、約70°F）程度の温度で、数時間～数日間またはそれ以上にわたる漸進的硬化を見込んで硬化させてもよい。一般に、このような低温硬化は、硬化塗膜からの溶媒の除去においては効率的ではない。熱硬化性塗料組成物は、単層として塗布し、そして硬化させてもよく、あるいは溶媒を各後続層から除去する多数の加熱段階を用いる多層として塗布してもよい。

本発明の多層包装材料は、ガス透過性ポリマー材料の少なくとも1つの層と、少なくとも約4%のアミン窒素を含むことを特徴とする熱硬化性バリヤー材料の少なくとも1つの層とを有する。該バリヤー材料は、例えば

(1) ポリエポキシドと、(2) 上記のような非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂との反応生成物であつてもよい。多層包装材料の調製において、ガス透過性ポリマー材料の層は、例えばロール塗布またはスプレー塗布によって、バリヤー材料の熱硬化性塗料組成物の層と共に塗布されてもよい。次いで、塗料組成物の層を硬化させて、充分な温度で充分な時間の加熱によって熱硬化性バリヤー層を形成してもよい。加熱温度は、一般に、ガス透過性ポリマー材料が悪影響（例えば、歪み、変色、または分解）を受ける温度以下である。一般に、塗料組成物は、約130°F～230°F、好ましくは約160°F～200°Fの温度で、約1分間～約60分間、好ましくは約5分間～約30分間の加熱によって、生じた熱硬化層へ硬化させてもよい。

30 本発明の他の実施態様においては、熱硬化性バリヤー層を含むラミネートは、例えばガス透過性ポリマー材料の第一層へ塗料組成物をスプレー塗布することによって形成させてもよい。その後、同様のまたは同様ではないガス透過性ポリマー材料の第二層を、バリヤー層の上に塗布してラミネートを形成し、上記のように加熱してもあるいは場合によっては加圧下で加熱してもよい。例えば、このようなラミネートは、1平方インチあたり約5～約200ポンド(psi)の圧力で加圧してもよい。

本発明による多層包装材料の好ましい実施態様において、ポリプロピレンはガス透過性ポリマー材料である。ポリプロピレン（または他のどんなポリオレフィンでも）の表面は、好ましくは、表面張力を増加させるために、例えば火炎処理、コロナ処理などによって処理される。これらはすべて当業者に良く知られている。このような処理は、Pinnerらによって、Plastics:Surface and Finish, Butterworth & Co. Ltd. (1971) のプラスチックフィルムおよび容器に対する表面処理に関する第3章に詳細に記載されている。表面処理に関するこの説明には、参考としてここに採用する。このような処理は、ポリオレフィン材料に対するバリヤー層のより良好な接着を促

進する。

次いで、例えば第一成分としてポリエボキシド（例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル）を含み、第二成分としてビスフェノールAのジグリシジルエーテルとテトラエチレンベンタミンとの反応生成物を含有する非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂を約20重量%の量で含む溶液を含む塗料組成物から、処理されたポリプロピレン上に熱硬化性バリヤー層が形成される。このような非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂は、数平均分子量が約3600であり、溶媒および溶液状樹脂の全重量を基準として、約13.7%のアミン窒素含量を有する。溶媒は1-メトキシ-2-プロパノールである。二包装塗料組成物が混合され、処理されたポリプロピレン上にロール塗布あるいはスプレー塗布されて、約1mil厚みのバリヤー材料の塗膜が得られる。バリヤー材料の塗装膜は、約160°Fで約10分間の加熱によって硬化する。

上記多層包装材料は、通常のプラスチック加工技術によって、容器に成形されてもよい。例えば、シート、フィルム、および他の構造が、良く知られたラミネーションまたは押し出し技術によって成形されうる。多層包装材料から作られたフィルムまたはシート材料は、製品（例えば、包装材料、袋など）に成形されうる。成形容器は、包装材料の吹込み成形によって、あるいは当該分野で良く知られた他のこのような成形技術によって、上記の包装材料から作られうる。

場合によっては、ガス透過性ポリマー容器の少なくとも1つの層を含む容器は、なんらかの所望の形状に予備成形されてもよく、次いで熱硬化性バリヤー材料の少なくとも1つの層は、多層包装材料について記載されたのと同様の方法で、予備成形された容器に塗布されうる。本発明の多層容器および多層包装材料は、理想的には、食物、飲料、薬品および同様の物質の包装に適している。本発明の包装材料および容器の主な利点は、ガス透過性ポリマー材料のガス透過性に比べて低いガス透過性を有することである。

本発明の多層包装材料および容器は、各ガス透過性ポリマー材料とバリヤー材料との間に、接着剤、結合層などの使用が不要である。

本発明のバリヤー材料は、様々なガス透過性ポリマー材料への塗料として有用であると述べてきたが、本明細書を読む者にとって、このようなバリヤー材料が、ガス透過性ポリマー材料と共にではなくても使用でき、例えば酸素との接触を最小にすることが求められるような金属表面への塗料として有用であることは、容易に明らかになる。このようなバリヤー材料はまた、他のポリマー材料を用いなくても使用しうる。例えば、このようなバリヤー材料は、薄いフィルム（例えば、冷蔵庫および/または冷凍庫の食料品の家庭用保存のために普通に売られているフィルム）へ成形されうる。

本発明は、以下の実施例で、より詳しく述べられている

が、これらの実施例は、多くの変形例および変更例が当業者には明らかであるので、例示として挙げられているだけである。実施例A～Jは、ポリアミン-ポリエボキシド反応生成物またはポリアミン-ポリアクリレート反応生成物である、非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂の調製について記載している。このような樹脂は、熱硬化性バリヤー材料を形成する際に使用するためのものである。

試験手順

10 酸素透過性、すなわちプラスチックフィルム、複合材および/またはラミネートを通過する酸素ガスの透過率を、ASTM D-3985-81に従って測定した。

二酸化炭素透過性、すなわちプラスチックフィルム、複合材および/またはラミネートを通過する二酸化炭素の透過率を、Modern Controls Inc.社（ミネソタ州、ミネアポリス）から入手し、MULTI-TRAN800フィルム透過テスト装置を用いて測定した。このようなテスト装置は、キャリヤガスとしてヘリウムを用いるガス試料分析用熱伝導率検知器を用いている。すべての試験ガスは適切な手段によって乾燥した。従って、試験条件は0%の相対湿度であった。

実施例A

非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂（エボキシアミンアダクト）を、以下の手順によって調製した。反応容器に、1モル（146g）のトリエチレンテトラミン（TETA）と、ダウケミカルカンパニーからDOWANOL PMとして入手し、897gの1-メトキシ-2-プロパノールとを充填し（全仕込原料においてTETAは14重量%である）、混合物を窒素雰囲気下、100°Cまで加熱した。次いで、0.85モル（320g）の（シェルケミカルコーポレーションからEPON828（分子量376.47）として入手し）ビスフェノールAのジグリシジルエーテルと、1963gの1-メトキシ-2-プロパノールとの混合物を、1時間にわたって徐々に添加した。反応混合物を100°Cにて2時間保持し、次いで溶媒を除去するために110°Cで加熱を行なった。得られた生成物は、約3200の理論的分子量、110°Cで1時間測定されて39.9%の固形分、全樹脂固形分を基準として、約12.3%の理論的アミン窒素含量を有していた。

実施例B

40 実施例Aを繰返したが、ただし溶媒は2-ブトキシエタノールであった。溶媒を除去していない生成物の全固形分は、15.1%と測定された。

実施例C

非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂を、以下のように調製した。反応容器に、146gのTETAおよび584gの1-メトキシ-2-プロパノールを充填し、混合物を窒素下、100°Cまで加熱した。172gの（チバガイギーコーポレーションからARALDITE RD-2として入手し）ブタンジオールの1,4-ジグリシジルエーテルと、687gの1-メトキシ-2-プロパノールとの混合物を、1時間にわたって徐々に添加した。反応混合物を100°Cにて2時間保持し、次いで溶媒を除去するために110°Cで加熱を行なった。得られた生成物は、約3200の理論的分子量、110°Cで1時間測定されて39.9%の固形分、全樹脂固形分を基準として、約12.3%の理論的アミン窒素含量を有していた。

50 本発明は、以下の実施例で、より詳しく述べられている

々に添加した。反応混合物を100°Cにて2時間保持し、次いで溶媒を除去するために110°Cで加熱を行なった。得られた生成物は、約2200の理論的分子量、110°Cで1時間測定されて29.2%の固体分、全樹脂固体分を基準として、約17.8%の理論的アミン窒素含量を有していた。

実施例D

実施例Cを繰返したが、ただし溶媒は2-ブトキシエタノールであり、原料の量を2倍にした。溶媒を除去していない生成物の全固体分は、18.68%と測定された。

実施例E

非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂を、以下のように調製した。反応容器に、1.2モル(123.6g)のジエチレントリアミン(DETA)と、700gの1-メトキシ-2-ブロパノールとを充填した。混合物を窒素下、100°Cまで加熱し、1.02モル(384g)のEPON828と2173gの1-メトキシ-2-ブロパノールとの混合物を、1時間にわたって添加した。反応混合物を100°Cにて全部で約2時間保持し、次いで溶媒を除去するために110°Cで加熱を行なった。得られた生成物は、約3000の理論的分子量、110°Cで1時間測定されて32.5%の固体分、全アミン固体分を基準として、約9.8%の理論的アミン窒素含量を有していた。

実施例F

実施例Eを繰返したが、ただし溶媒は2-ブトキシエタノールであった。溶媒を除去していない生成物の全固体分は、15.31%と測定された。

実施例G

非ゲル化ポリマー樹脂を、以下のように調製した。反応容器に、1モル(189g)のテトラエチレンペンタミン(TEPA)と、1161gの1-メトキシ-2-ブロパノールとを充填した。混合物を窒素下、100°Cまで加熱し、0.857モル(322.2g)のEPON828、と1979gの1-メトキシ-2-ブロパノールとの混合物を、1時間にわたって添加した。次いで、反応混合物を100°Cにて全部で約2時間保持し、次いで約80°Cで溶媒の真空除去を行なった。得られた生成物は、約3600の理論的分子量、110°Cで1時間測定されて30.1%の固体分、アミン水素1個あたりの理論的当量96.7g、および全樹脂固体分を基準として、約13.7%の理論的アミン窒素含量を有していた。

実施例H

実施例Gを繰返したが、ただし溶媒は2-ブトキシエタノールであった。溶媒を除去していない生成物の全固体分は、15.0%と測定された。

実施例I

非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂(アミンーアクリレートアダクト)を、以下のように調製した。反応容器に、146gのTETAと、584gの2-ブトキシエタノールとを充填し、混合物を窒素下、約100°Cまで加熱し、169.5gの1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(0.75モル)と、67.8gの2-ブトキシエタノールとの混合物を、1時間にわたって徐々に添加した。反応混合物を100°Cにて2時間保

持した。得られた生成物は、約1262の理論的分子量、アミン水素1個あたりの理論的当量70.1g、17.7%の理論的アミン窒素含量、および110°Cで1時間測定されて18.5%の固体分を有していた。このようなアミンーアクリレートアダクトは、例えばポリエポキシドで架橋されて熱硬化性バリヤー材料を与える。

実施例J

非ゲル化ポリマー樹脂を、以下のように調製した。反応容器に、1モル(189g)のテトラエチレンペンタミン(TEPA)と、1161gの1-メトキシ-2-ブロパノールとを充填した。混合物を窒素下、100°Cまで加熱し、0.857モル(322.2g)のEPON828エポキシと、1979gの1-メトキシ-2-ブロパノールとの混合物を、1時間にわたって添加した。次いで反応混合物を100°Cにて全部で約2時間保持し、次いで約80°Cで溶媒の真空除去を行なった。得られた生成物は、110°Cで1時間測定されて25.2%の固体分、アミン水素1個あたりの理論的当量96.7g、および全樹脂固体分を基準として、約13.7%の理論的アミン窒素含量を有していた。

20 このアダクトを、次いでモノエポキシドと反応させ、これによって以下のように生成物中のアミン当量を減少させた。1-メトキシ-2-ブロパノール中の樹脂固体分が25.2重量%であるアダクトの全部で500gを、窒素スパージャーを備えた反応容器に充填した。仕込原料を約50°Cまで加熱し、生じる発熱を100°Cで維持しながら、これに28.9gのグリシドールをゆっくり滴下した。グリシドールの添加が完了した後、反応混合物を100°Cで1時間加熱した。得られた生成物は、110°Cで1時間測定されて31.6%の固体分、アミン水素1個あたりの理論的当量

30 169.8g、および全樹脂固体分を基準として、11.1%の理論的アミン窒素含量を有していた。

実施例1～8は、本発明の熱硬化性バリヤー材料の調製、およびそれらのガスバリヤー特性を例示する。実施例9は、熱硬化性バリヤー材料の溶媒バリヤー特性を例示する。

実施例1

バリヤー材料を、ポリプロピレンシート上に、ポリエポキシド対アミン官能性材料の様々な当量比でコーティングした。

40 A 約40～42dyn/cmの表面張力を有し、片面がコロナ処理された1mil厚みのポリプロピレンフィルム(Joanna Western Mills Companyの一部門であるPhillips Joannaより、PJK-2135ポリプロピレンフィルムとして入手しうる)に、以下の(1)および(2)を含む二包装塗料組成物をコーティングした：(1)実施例Gの非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂；および(2)エポキシ当量が約18.8のビスフェノールAのジグリシジルエーテル(シェルケミカルカンパニーからEPON828として入手しうる)。

50 非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂(30.1重量%の樹脂

を含む1-メトキシ-2-プロパノール溶液の全量75g)を, 43.9gのEPON828エポキシを添加しながら, 強力ミキサーで攪拌した。この混合物中のエポキシ基対アミン水素当量の当量比は, 約1:1であった。混合物を20分間保持し, 次いで約1mil厚みの塗料層を, ポリプロピレンの処理された表面にロールバーで引き延ばす(drawdown)した。コーティングされたフィルムを160°F(約71°C)で20分間加熱すると, 高い光沢度を有するバリヤー材料の軟質な透明フィルムが得られた。コーティングされたフィルムの酸素透過性および二酸化炭素透過性の試験を行なった。結果を表1に示す。

B

「A」のような1mil厚みのポリプロピレンフィルムに, 上記のような二包装塗料組成物をコーティングした。ただし, EPON828エポキシの量を23.7gに減じた。この混合物中のエポキシ基対アミン水素当量の当量比は, 0.54:1であった。上記のように塗料層を引き延ばし, かつ加熱して得られたコーティングされた, フィルムは, 高い光沢度を有するバリヤー材料の軟質な透明フィルムを与えた。約0.8~約1.0milの厚みで, 二酸化チタン顔料を含むポリプロピレン基材上にスプレーされ, かつ160°Fで20分間加熱された, この塗料試料は, コーティングされていないポリプロピレン基材の20°Cおよび60°Cにおける各光沢度9%および30%に比較して, 20°で40~45%, 60°で100~110%の光沢度を有していた。光沢度の測定は、ガードナーインスツルメントカンパニーによって製造された光沢度計を用いてなされた。酸素透過性および二酸化炭素透過性の試験結果を表1に示す。

C

「A」のような1mil厚みのポリプロピレンフィルムに, 上記のような二包装塗料組成物をコーティングした。ただし, EPON828エポキシの量を11.86gに減じた。この混合物中のエポキシ基対アミン水素当量の当量比は, 0.27:1であった。上記のように塗料層を引き延ばし, かつ加熱して得られた, コーティングされたフィルムは, 高い光沢度を有するバリヤー材料の軟質な透明フィルムを与えた。試験結果を表1に示す。

D

「A」のような1mil厚みのポリプロピレンフィルムに, 以下の(1)および(2)を含む二包装塗料組成物をコーティングした: (1)実施例Gと同様な非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂; および(2)EPON828エポキシ。非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂(28.0重量%の樹脂固形分を有する1-メトキシ-2-プロパノール溶液の全量50g)を, 3.67gのEPON828を添加しながら, 強力ミキサーで攪拌し, 次いで(ジェネラルエレクトリックCo.からSF-1023として入手しうる)ポリジメチルシリコン0.088g(溶液中の全樹脂固形分を基準として, 0.5%)を添加した。この混合物中のエポキシ基対アミン水素当量の当量比は, 約0.135:1であった。この混合物を

「A」のように塗布し, かつ加熱した。ただし, 各々約0.4~0.5mil厚みの二層を相次いで引き延ばし, かつ加熱した。得られたバリヤーフィルムは, 透明かつ軟質であり, 高い光沢度を有した。コーティングされたフィルムの酸素透過性および二酸化炭素透過性の試験を行なった。結果を表1に示す。

E

「A」のような1mil厚みのポリプロピレンフィルムに, 以下の(1)および(2)を含む二包装塗料組成物をコーティングした: (1)実施例Jの非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂, ただし溶媒は2-ブトキシエタノールであるもの; および(2)EPON828エポキシ。非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂(31.6重量%の樹脂を含む溶液の全量50g)を, 3.67gのEPON828エポキシを添加しながら攪拌し, 次いでSF-1023シリコン0.097gを添加した。この混合物中のエポキシ基対アミン水素当量の当量比は, 約0.21:1であった。この混合物を「A」のように塗布し, かつ加熱すると, 透明バリヤーフィルムが得られた。この透明バリヤーフィルムは, 高い光沢度, 良好な柔軟性, および約0.6~0.7milのバリヤー材料の乾燥フィルム厚みを有していた。コーティングされたフィルムの酸素透過性および二酸化炭素透過性の試験を行なった。結果を表1に示す。

比較例2

実施例1のようなポリプロピレンフィルムに, 商品として入手しうるエポキシアミンアダクトと, エポキシ基対アミン水素当量の当量比が1:1になるのに充分な量のEPON828エポキシとの混合物でコーティングした。エポキシアミンアダクト(シェルケミカルカンパニーからC-112エポキシ硬化剤として入手しうる, 42重量%の樹脂固形を含む溶液の全量50g)を, EPON828エポキシ47gと混合した。これを実施例1のように塗料層として引き延ばし, かつ加熱して得られた, コーティングされたフィルムは, 軟質な透明コーティングを与えた。このコーティングされたフィルム, およびポリプロピレンのコーティングされていない試料に対する試験結果を表1に示す。

表

1

O₂透過性 CO₂透過性
(cc-mil/100 in²一日
一気圧: 23°Cおよび相
対湿度0%)

	塗料中のアミン空 素含有量(%)	O ₂ 透過性	CO ₂ 透過性
実施例1A	4.65	3.1	13.9
実施例1B	6.7	2.9~3.4	9.6~10.7
実施例1C	9.0	2.1	2.8~3.1
実施例1D	10.9	0.5	0.0
実施例1E	9.0	0.1	0.2
比較例2	3.55	5.5	—
ポリプロピ レン	—	155	—

実施例1のように、コロナ処理されたポリプロピレンフィルムの試料に、以下の(1)および(2)を含む二包装塗料組成物をコーティングした：(1)実施例Dの非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂；および(2)EPON828エポキシ。非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂(18.68重量%の樹脂を含む2-ブトキシエタノール溶液の全量50g)を、23.8gのEPON828エポキシと混合して塗料組成物を形成し、実施例1のように加熱した。ただし、加熱は30分間行なった。1つのコーティングされたフィルム試料を、2枚の延伸されたアルミニウム金属の間で締め付け、レトルト処理の影響を調べるために、約1時間、熱湯中に入れた。バリヤー材料とポリプロピレンとの間の接着性には、影響がなかった。レトルト処理前後の試料に対する試験結果を表2に示す。

実施例4

実施例1のように、ポリプロピレンフィルムの試料に、以下の(1)および(2)を含む二包装塗料組成物をコーティングした：(1)実施例Fの非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂；および(2)エポキシ当量が102のブタンジオールのジグリシジルエーテル(チバガイギーコーポレーションのARALDITERD-2として入手しうる)。非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂(15.31重量%の樹脂を含む2-ブトキシエタノール溶液の全量50g)を、6.1gのRD-2エポキシと混合して塗料組成物を形成した。これを実施例3のように塗料層とし引き延ばし、かつ加熱した。1つのコーティングされたフィルム試料を、実施例3のように熱湯に付した。試料に対する試験結果を表2に示す。

実施例5

実施例3のように、ポリプロピレンフィルムに、以下の(1)および(2)を含む二包装塗料組成物をコーティングした：(1)実施例Bの非ゲル化アミン官能性ポリマ

表

	塗料中のアミン 窒素含有量(%)	コーティングフィ ルムの厚み(mil)
実施例3	4.97	0.3~0.35
実施例4	6.00	0.1~0.15
実施例5	6.20	0.1
実施例6	4.78	0.25
実施例7	5.94	0.65

実施例8

コロナ処理されたポリプロピレンフィルムの試料に、7:6の割合でTETAおよびRD-2エポキシを含む81.3gの2-ブトキシエタノール(全部で100g)と、ポリエポキシド配合物(RD-2エポキシ12.9gおよびEPON828エポキシ23.8g)と、必要に応じて二酸化チタン顔料とから調製された非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂18.7gをコーティングすると、透明な着色バリヤーコーティングを得ら

マー樹脂；および(2)RD-2エポキシ。非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂(15.1重量%の樹脂を含む2-ブトキシエタノール溶液の全量50g)を、7.14gのRD-2エポキシと混合して塗料組成物を形成した。これを実施例3のように塗料層として引き延ばし、かつ加熱した。コーティングされたフィルムに対する試験結果を表2に示す。

実施例6

実施例3のように、ポリプロピレンフィルムに、以下の(1)および(2)を含む二包装塗料組成物をコーティングした：(1)実施例Bの非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂；および(2)芳香族および脂肪族エポキシの配合物。非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂(15.1重量%の樹脂を含む2-ブトキシエタノール溶液の全量50g)を、アミン水素1当量あたり、0.38エポキシ当量のRD-2エポキシと0.62エポキシ当量のEPON828エポキシとを混合して(全体で2.88gのRD-2エポキシおよび8.77gのEPON828エポキシ)，塗料組成物を形成した。これを実施例3のように塗料層として引き延ばし、かつ加熱した。試験結果を表2に示す。

実施例7

実施例3のように、ポリプロピレンフィルムに、以下の(1)および(2)を含む二包装塗料組成物をコーティングした：(1)実施例Bの非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂；および(2)芳香族および脂肪族エポキシの1:1エポキシ当量配合物。非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂(18.68重量%の樹脂を含む2-ブトキシエタノール溶液の全量50g)を、6.45gのRD-2エポキシおよび1.38gのEPON828エポキシとを混合して、実施例3のように塗料組成物を形成した。これを実施例3のように塗料層として引き延ばし、かつ加熱した。コーティングされたフィルムに対する試験結果を表2に示す。

2

レトルト処理前	レトルト処理後	接着力の低下率(%)	O ₂ 透過性 (cc-mil/100in ² -日-一気圧; 23°C および相対湿度0%)
2.8	2.7	0	
1.8	1.7	0	
1.2	—	0	
2.6	—	0	
2.8	—	0	

れた。非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂は、ポリエポキシド配合物および必要に応じて顔料と混合した。塗料組成物の塗布は、ポリプロピレンフィルム上への引き延ばしによって行なった。次いで、コーティングされたフィルムを160°Fで20分間焼付した。これらの試料の試験結果を表3に示す。これらの試験結果は、顔料の添加による酸素透過性の減少を示す。

表 3

塗料	重量部(g)	
	1A	1B
成分		
非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂	18.7	18.7
2-ブトキシエタノール	81.3	81.3
ポリエポキシド配合物	36.7	36.7
二酸化チタン	---	55.33
特性		
コーティングフィルムの厚み	0.8~1.2	0.8~1.0
O ₂ 透過性 (cc-mil/100in ² 一日一気圧)	3.4	1.9
接着性 (低下率%)	0	1
レトルト処理後の接着性 (低下率%)	0	10

実施例 9

米国特許第3,862,284号に記載されているフッ化物化方法によって、内部表面に表面処理が施された高密度ポリエチレンボトルに、コーティングを行なった。ただし、ボトル表面をフッ化物化／酸化するために、少量の酸素をフッ素含有窒素気流中に添加した。ボトルの内部表面は、約50dyn/cmの表面張力を有していた。塗料は、実施例Cと同様の非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂（アミン水素1個あたり73.9の理論的分子量を有する樹脂）と、エポキシ当量が172の四官能性ソルビトールベースポリエポキシド、（チバガイギーコーポレーションからARALDITE XU GY358脂肪族ポリエポキシドとして入手する）および得られた塗膜の均一性を確認するための少量のレッド染料を含んでいた。非ゲル化ポリマー樹脂（29.7重量%の1-メトキシ-2-ブロバノール溶液20.2g）を、ポリエポキシド14.0gを添加しながら、高密度ミキサーで攪拌した。ボトルを塗料組成物中に浸漬し、過剰の塗料組成物を排出させるようにし、かつ200°Fで15分間加熱して、該ボトルの内部をコーティングした。

0.4mil厚みのコーティングを有するボトル2本、1.0mil厚みのコーティングのボトル1本、およびコーティングされていないボトルの各々に、塩化メチレン含有組成（Red DevilのペイントリムーバーNo.99）を満たした。40

周囲温度で50日後、コーティングされていないボトルは

フロントページの続き

(72)発明者 ケン ウエイン ニーダースト
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 15
101 アリソン パーク、ルーシー
ドライブ 4735

約1.7~1.8%の重量減少、1.0milの厚さにコーティングされたボトルは約1.5%の重量減少、0.4milの厚さにコーティングされたボトルは約0.8%の重量減少があった。ボトルに対する塗膜の接着性は、塩化メチレンとの接触の前のいずれにおいても良好であった。

本発明は特定の細部に関して記述されているが、このような細部は、添付の特許請求の範囲に包含される限りは、本発明の範囲を限定するものではない。

(発明の要約)

10 本発明によれば、優れた耐ガス透過性を有するバリヤー材料を含む多層包装材料および多層容器が提供される。該多層包装材料および多層容器は、ガス透過性のポリマー材料の少なくとも1つの層と、以下の(i)および(ii)の反応生成物であるバリヤー材料の少なくとも1つの層とを有する：(i)ポリアミンと、該ポリアミンと反応性の少なくとも2個の官能基を有する多官能性材料との反応生成物である非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂であって、該樹脂内に1分子あたり平均して2個を越えるポリアミン部分をさらに含む非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂；および(ii)ポリエポキシド、ポリオキサレート、およびこれらの混合物からなる群から選択される材料。該バリヤー材料は、少なくとも約4重量%のアミン窒素を含み、そして23°Cで相対湿度0%において、酸素透過性が約3cc-mil/100in²一日一気圧より低く、かつ二酸化炭素透過性が約15cc-mil/100in²一日一気圧より低いことによって特徴づけられる。バリヤー材料は、共硬化性樹脂材料として、例えばポリエポキシドと非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂とを含む塗料組成物から形成し得る。該非ゲル化アミン官能性ポリマー樹脂は、ポリエポキシドと、1分子あたり約2個までの第一アミノ基を有するポリアミンとから形成される。ここで、該ポリアミンおよび該ポリエポキシドは、約1.4:1~約0.83:1のモル化で反応混合物中に存在する。

(72)発明者 ジェローム アラン セイナー
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 15
217 ピッツバーグ、ブレーンフィールド ストリート 5415
(56)参考文献 特開昭61-89219 (J P, A)

特開昭53-24399 (JP, A)
特公昭49-7360 (JP, B1)

THIS PAGE BLANK (USPTO)